

Polyol gels, and the use thereof in casting processes

(18)

Patent number: DE3103500
Publication date: 1982-08-12
Inventor: SCHAEPEL DIETMAR DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **international:** C08L75/04; C08G18/40; A61K6/10
- **european:** A01N25/10, A23L1/22B4, A61K8/87, A61L9/04G,
B01J13/00D, B27K3/14, C08G18/08, C08L75/04,
C11D17/00B6
Application number: DE19813103500 19810203
Priority number(s): DE19813103500 19810203

Abstract of DE3103500

Gels comprising

- 1) 15-62% by weight of a high-molecular-weight matrix of covalently crosslinked polyurethane and
- 2) 85-38% by weight of a liquid dispersion medium which is strongly bonded in the matrix by secondary valence forces and which comprises one or more polyhydroxyl compounds having a molecular weight of between 1000 and 12000, where the dispersion medium contains essentially no hydroxyl compounds having a molecular weight of below 800.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑧ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschritt

⑪ DE 3103500 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C 08 L 75/04

C 08 G 18/40
A 61 K 6/10

(18)

P 31 03 500.0

3. 2. 81

12. 8. 82

⑦ Erfinder:

Schäpel, Dietmar, Dr., 5000 Köln, DE

⑦ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑤ - Polyolgele und deren Verwendung in Abformverfahren

Gele, bestehend aus

- 1) 15-62 Gew.% einer hochmolekularen Matrix aus kovalent vernetztem Polyurethan und
- 2) 85-38 Gew.% eines in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen, flüssigen Dispersionsmittels aus einer oder mehreren Polyhydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 enthält.

(31 03 500)

DE 3103500 A1

- 40 -

Patentansprüche

1) Gele, bestehend aus

(1) 15 - 62 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), einer hochmolekularen Matrix

5 und

(2) 85 - 38 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenva-
lenzkräfte fest gebundenen flüssigen Disper-
sionsmittels, sowie gegebenenfalls

10 (3) 0 - 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen,
sowie gegebenenfalls Katalysatoren für die
Isocyanat-Polyadditionsreaktion,

dadurch gekennzeichnet, daß

15 a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent ver-
netztes Polyurethan ist und

20 b) das flüssige Dispersionsmittel aus einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 be-
steht, wobei das Dispersionsmittel im wesent-
lichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 enthält.

- 1 -

2) Gele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus 20 - 57 Gew.-% der hochmolekularen
Matrix und 80 - 43 Gew.-% des flüssigen Disper-
sionsmittels bestehen.

5 3) Gele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus 25 - 47 Gew.-% der hochmolekularen
Matrix und 75 - 53 Gew.-% des flüssigen Disper-
sionsmittels bestehen.

10 4) Gele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die hochmolekulare Matrix ein Umsetzungs-
produkt aus einem oder mehreren Polyisocyanaten
und einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen
mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000
und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 ist, wobei
15 das Produkt aus NCO-Funktionalität der Polyiso-
cyanate und OH-Funktionalität der Polyhydroxyl-
verbindungen mindestens 5,2 beträgt.

5) Gele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Molekulargewicht der Polyhydroxylver-
bindungen zwischen 1700 und 6000 und ihre
20 OH-Zahl zwischen 28 und 84 liegt und das Produkt
der Funktionalitäten mindestens 6,2 beträgt.

25 6) Gele nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das flüssige Dispersionsmittel eine oder
mehrere Polyhydroxylverbindungen mit einem
Molekulargewicht von 1700 - 6000 und einer OH-
Zahl von 28 - 84 ist.

- 42-3 -

7) Verwendung von Gelen nach Anspruch 1 bis 6 als Abformmaterialien und Eingußmassen.

8) Verfahren zum Abformen von Gegenständen durch Umgießen des abzuformenden Körpers mit einer gelbildenden Masse und Entnahme des Formkörpers nach der Gelbildung, dadurch gekennzeichnet, daß man den Körper mit einer Mischung aus

5 a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

10 b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,

15 c) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

20 d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen

umgießt, wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt und das Produkt der Funktionalität der polyurethabildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt, die Mischung gelieren läßt und entformt.

3103500

- 4 -

9) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß die gelbildende Masse in mehreren Schichten
mit gegebenenfalls unterschiedlicher Zusam-
men-
setzung aufgetragen wird.

Le A 20 739

NACHBEREICHT

7,-/3

3103500

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Sft/Kü-c

12. Feb. 1981

Polyolgele und deren Verwendung in Abformverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Gele, bestehend aus einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen als Dispersionsmittel. Die Gele können direkt durch Umsetzung von Di- und/oder 5 Polyisocyanaten mit einer überschüssigen Menge an höhermolekularen Polyolen erhalten werden und z.B. als Abformmassen Verwendung finden.

Gele auf wässriger Basis werden seit Jahren in vielen technischen Bereichen verwendet (siehe z.B. R.L. 10 Whistler, Industrial Gums, Academic Press, Inc., New York, 1973 und DE-AS 2 347 299). Eine besonders interessante Eigenschaft der Gele besteht darin, daß sie eine hohe Abformgenauigkeit aufweisen. Dies wird dazu genutzt, um Formkörper zu doublieren.. 15 Dabei wird der abzuformende Körper mit der gelbildenden Masse umgossen. Nach der Gelbildung wird der Formkörper entnommen. Man erhält eine Gelform, deren Hohlraum dem Volumen des Formkörpers entspricht. Als Doubliermasse wird z.B. im Dentalbereich ein Agar-Agar- 20 Gel verwendet. Solche Massen weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf:

a) Die Gelierung dauert lange und muß unter bestimmten Verfahrensbedingungen erfolgen,

5 b) die Elastizität des Gels ist für die Entformung von dünnen Stegen und Hinterschnitten nicht hoch genug und

c) die Dimensionsstabilität ist nicht befriedigend; bei offener Lagerung der Gelform tritt bereits nach sehr kurzer Zeit infolge der Wasserverdunstung eine Veränderung der Proportionen ein.

10 Weiterhin sind wasserfreie Abformmassen, z.B. auf Silikonbasis, bekannt. Sie werden hergestellt, indem man ein Vorpolymerisat mit einer geringen Menge an Vernetzungsmittel vermischt. Das abzuformende Modell wird mit dieser Reaktionsmischung umgossen und nach

15 der Aushärtung der Mischung entnommen. Man erhält eine Form mit einem Hohlraum, in der dann Abgüsse des Modells hergestellt werden können. Wasserfreie Abformmassen besitzen jedoch folgende Nachteile:

a) Zu hohe Viskosität für die Abformung sehr feiner Vertiefungen und Hinterschnitte in der Oberfläche des Modells und

20 b) zu lange Reaktionszeiten; bei der Verkürzung der Reaktionszeit durch Erhöhung des Vernetzungsmittanteils erfolgt eine zu starke Schrumpfung der Form.

Es wurden nun neuartige Gele auf Basis von Polyolen gefunden, die eine hohe Abformgenauigkeit aufweisen, ohne mit den genannten Nachteilen behaftet zu sein. Die Gele werden erhalten, indem man ein 5 oder mehrere höherfunktionelle, höhernmolekulare Polyole in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffen mit einer solchen Menge an organischen Di- und/oder Polyisocyanaten umsetzt, daß eine Isocyanatkennzahl von etwa 15 - 60 resultiert. 10 Unter "Isocyanatkennzahl" soll im folgenden das Äquivalenzverhältnis (NCO/OH) x 100 verstanden werden.

Wie gefunden wurde, entstehen nur dann erfindungsgemäße, elastische Gele, die aus einer kovalent 15 vernetzten Polyurethanmatrix und einem oder mehreren darin fest (d.h. ohne die Gefahr eines störenden Ausschwitzens) gebundenen Polyolen aufgebaut sind, wenn die miteinander reagierenden Isocyanat- bzw. Polyolkomponenten eine gewisse Mindestfunktionalität 20 aufweisen und wenn das bzw. die Polyole im wesentlichen frei von Anteilen mit einer OH-Zahl von mehr als 112 bzw. einem Molekulargewicht unterhalb von 800, vorzugsweise unterhalb von 1000 sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit 25 Gele, bestehend aus

(1) 15 - 62 Gew.%, bevorzugt 20 - 57 Gew.%, besonders bevorzugt 25 - 47 Gew.%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), einer hochmolekularen Matrix und

(2) 85 - 38 Gew.-%, bevorzugt 80 - 43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 - 53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen flüssigen Dispersionsmittels, sowie gegebenenfalls

5 sowie gegebenenfalls

(3) 0 - 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen, sowie gegebenenfalls Katalysatoren für die polyurethanbildende Reaktion,

welche dadurch gekennzeichnet sind, daß

10 a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent vernetztes Polyurethan ist und

b) das flüssige Dispersionsmittel aus einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 15 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56 besteht, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800

20 enthält:

Die erfindungsgemäßen Gele können, wie schon erwähnt, überraschenderweise durch direkte Umsetzung von Polyisocyanaten mit den genannten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen in einem Isocyanatkennzahlbereich von ca. 15 bis 60, vorzugsweise 25 bis 55, besonders bevorzugt 25 bis 45, hergestellt werden, sofern die polyurethanbildenden Komponenten (Isocyanat und Hydroxylverbindungen) zusammen polyfunktionell sind.

- 8 - 9 -

Andernfalls entstehen keine Gele sondern die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten flüssigen OH-Präpolymere.

Im allgemeinen müssen die polyurethanbildenden Komponenten umso höherfunktionell sein, je niedriger die Isocyanatkennzahl liegt, wobei das eingesetzte Polyol primäre und/oder sekundäre OH-Gruppen aufweisen kann.

5 Im Falle der Verwendung von Gemischen von Polyolen mit primären und sekundären OH-Gruppen ist zu beachten, daß die primären Polyhydroxylverbindungen bevorzugt mit der Isocyanatkomponente reagieren, so daß unter "Funktionalität der Polyolkomponente" dann im wesentlichen die OH-Funktionalität des primären Polyols zu verstehen ist.

10 Zur Berechnung der Isocyanatkennzahl soll im Sinne der vorliegenden Erfindung jedoch jeweils die Gesamtmenge der Polyolkomponente herangezogen werden.

15

Bei der Herstellung der Polyurethanmatrix soll das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und wie oben beschrieben zu berechnender Polyol-Funktionalität mindestens 5,2, vorzugsweise mindestens 6,2, insbesondere 20 mindestens 8, besonders bevorzugt mindestens 10 betragen.

Der genannte Minimalwert von 5,2 wird im erfindungsgemäß obersten Kennzahlbereich (ca. 60) erreicht, wenn 25 man als Polyolkomponente ein Gemisch aus etwa äquivalenten Mengen an primärer und sekundärer Hydroxylverbindung einsetzt, so daß der Anteil an Polyol-

komponenten mit primären OH-Gruppen praktisch quantitativ abreagiert.

Im Falle einer Isocyanatkennzahl von 50 und rein primärer oder sekundärer Polyolkomponente sollte das

5 Produkt der Funktionalitäten mindestens 6,2, vorzugsweise 8 betragen; im Falle einer Isocyanatkennzahl von 30 und rein primärer oder sekundärer Polyolkomponente mindestens 9, vorzugsweise mindestens 10. Näheres ist in dieser Hinsicht den Ausführungsbeispielen

10 zu entnehmen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Abformen von Gegenständen durch Umgießen des abzuformenden Körpers mit einer gelbilden-
15 den Masse und Entnahme des Formkörpers nach der Geling-
bildung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Körper mit einer Mischung aus

a) einem oder mehreren Di- und/oder Polyisocyanaten,

b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise zwischen 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56,

20 c) gegebenenfalls Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

- 21 -

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen

umgißt, wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 1000, die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt und das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2, vorzugsweise 6,2, insbesondere 8, besonders bevorzugt 10, beträgt.

10 Die Konsistenz der erfindungsgemäßen Gele kann zwischen einem gelee- oder gallerteartigen und einem hartelastischen Zustand liegen. Dieser breite Bereich wird, wie in den Ausführungsbeispielen erläutert ist, bei Variation der Isocyanatkennzahl und der Funktionalität der Ausgangskomponenten überstrichen.

15 Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Gele außerordentlich stabil sind. Auch nach längerer Lagerung tritt keine wesentliche Phasentrennung ein. Das Dispersionsmittel Polyol ist also sehr fest im Gel gebunden. Durch geeignete Auswahl der Mischungspartner können Gele erhalten werden, bei denen eine Abgabe des Dispersionsmittels auch bei Temperaturen von 50 - 100°C nicht erfolgt. Infolge der Unlöslichkeit im DMF kann man davon ausgehen, 20 daß die Polymerketten in den erfindungsgemäßen Gelen mindestens teilweise kovalent vernetzt sind, während 25 der restliche Teil der Polymerketten über Neben-

- 8-12 -

valenzkräfte und mechanische Verschlaufungen gebunden ist.

Das bzw. die Polyole erfüllen, wie erläutert, neben ihrer Funktion als Aufbaukomponente für die Polyurethanmatrix zusätzlich noch die Rolle des Dispersionsmittels. Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyolen handelt es sich vorzugsweise um die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyhydroxypolyester, -polyether, -polythioether, polyacetale, -polycarbonate oder -polyesteramide des oben angegebenen Molekulargewichtsbereiches und OH-Zahlbereiches.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbon-säureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

- 13 -

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure,
Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellit-
5 säure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure-
anhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlor-
phthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäure-
anhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäure-
anhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte
10 ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung
mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure;
Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-
glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylen-
glykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-
15 (1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8),
Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan,
2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan,
Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethylol-
äthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit,
20 Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylen-
glykol, Tetraäthylenglykol und höhere Polyäthylenglykole,
Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie
Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage.
Die Polyester können anteilig endständige Carboxyl-
25 gruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B.
-Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B.
-Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch

5 Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Äthylenoxid und

10 Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin,

15 Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyäther

20 (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.

25

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren,

- 15 -

Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

- 5 Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z.B. Trioxan
- 10 (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3),

- 15 Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und
- 20 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen,

- 25 Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole sind verwendbar.

5 : Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen

10 10 (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) *in situ* in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen

15 15 lässt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wässrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

20 20 25 Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Poly-

carbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795; US-Patentschrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfundungsgemäß Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyätherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Propfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern sowie gegebenenfalls (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Gels von besonderer Flammwidrigkeit.

Vertreter der genannten erfundungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 15 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischung von Polyäthern und Polyester, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden erfundungsgemäß die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Polyhydroxypolyether der genannten Art mit 2 - 6, besonders bevorzugt 2 - 3, 25 Hydroxylgruppen pro Molekül als höhermolekulares Polyol eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei, gegebenenfalls als Abmischkomponente mit anderen Polyethern, solche, die zumindest endständig Ethylen-

oxideinheiten und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Der Anteil an Ethylenoxidsequenzen im Polyether beträgt dabei vorzugsweise mindestens 15 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.%.

5 Die höhermolekularen Polyole sind so zu wählen bzw. miteinander abzumischen, daß das in den erfindungsgemäßen Gelen enthaltene Dispersionsmittel bei Raumtemperatur flüssig ist.

10 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Gele werden ferner aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate eingesetzt, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche 15 der Formel



in der

n = 2-4, vorzugsweise 2,

und

20 Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2-18, vorzugsweise 6-10 C-Atomen,

einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4-15, vorzugsweise 5-10 C-Atomen,

einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-15, vorzugsweise 6-13 C-Atomen,

25 oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8-15, vorzugsweise 8 - 13 C-Atomen,

bedeuten, z.B. Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-

30 Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-tri-

- 15-19 -

methyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-Auslegeschrift 1 202 785, US-Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'-und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat.

10. Ferner kommen beispielsweise erfundungsgemäß in Frage: Tri-phenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den GB-Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate gemäß der US-Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Aryl-polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-Auslegeschrift 1 157 601 (US-Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DE-Patentschrift 1 092 007 (US-Patentschrift 3 152 162) sowie in den DE-Offenlegungsschriften 2 504 400, 2 537 685 und 2 552 350 beschrieben werden, Norbornan-Diisocyanate gemäß US-Patentschrift 3 492 330, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der GB-Patentschrift 994 890, der BE-Patentschrift 761 626 und der NL-Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-Patentschrift 3 001 973, in den DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und

- 18-20 -

1 027 394 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 1 929 034 und
2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende
Polyisocyanate, wie sie z.B. in der BE-Patentschrift
752 261 oder in den US-Patentschriften 3 394 164 und
5 3 644 457 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen
aufweisende Polyisocyanate gemäß der DE-Patentschrift
1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie
sie z.B. in den US-Patentschriften 3 124 605, 3 201 372
und 3 124 605 sowie in der GB-Patentschrift 889 050
10 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen her-
gestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-Patent-
schrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen auf-
weisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den GB-Patent-
schriften 965 474 und 1 072 956, in der US-Patentschrift
15 3 567 763 und in der DE-Patentschrift 1 231 688 genannt
werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate
mit Acetalen gemäß der DE-Patentschrift 1 072 385 und
polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate ge-
mäß der US-Patentschrift 3 455 883.
20 Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanat-
herstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden
Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem
oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzu-
setzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der
25 vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Alle obengenannten Di- bzw. Polyisocyanate können selbst-
verständlich auch als Gemische eingesetzt werden.

- 17 -
- 21 -

Bevorzugte Diisocyanate sind z.B. Toluylendiisocyanate und Diphenylmethandiisocyanate; bevorzugte Polyisocyanate sind z.B. biuretisiertes oder trimerisiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie rohe Diphenylmethan-diisocyanat-Typen.

Der Gehalt an Di- und/oder Polyisocyanaten in den gebildenden Mischungen beträgt ca. 1 - 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Bei den in den erfindungsgemäßen Gelen enthaltenen Katalysatoren für die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen handelt es sich vorzugsweise um solche der in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Art, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-aminoethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol oder 2-Methylimidazol. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethyketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol in Frage.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der US- Patentschrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 5 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylamino-methyl-tetramethyl-disiloxan.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, 10 als Katalysatoren verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die 15 Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn dichlorid, Dibutylzinn diacetat, Dibutylzinnlaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinnacetat in Betracht.

Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden 20 Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

25 Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, eingesetzt.

- 23 -

Als in den erfindungsgemäßen Gelen gegebenenfalls enthaltene Füll- und Zusatzstoffe sind die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Stoffe zu verstehen, wie z.B. Füllstoffe und Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis, Metallpulver, färbende Agentien wie Farbstoffe und Farbpigmente, wasserbindende Mittel, oberflächenaktive Substanzen, Flammenschutzmittel oder flüssige Streckmittel wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150°C.

5

10 Als organische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Ceroxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikroglaskugeln genannt. Von den organischen Füllstoffen können z.B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-15 Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid (z.B. aus Hydrazin und Toluylendiisocyanat) eingesetzt werden.

15

20 Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern von 0,1 - 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie z.B. Polyester- oder Polyamidfasern, infrage. Metallpulver, wie z.B. Eisen- oder Kuperpulver, können ebenfalls bei der Gelbildung mitverwendet werden. Um den erfindungsgemäßen Gelen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farb-

- 24 -

pigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie z.B. Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Das bevorzugte wasserbindende Mittel 5 sind Zeolithe. Als oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Cellulosepulver, Aktivkohle, Kiesel- säurepräparate und Chrysotil-Asbest genannt.

Als Flammeschutzmittel können z.B. Natrium-poly-
metaphosphate zugesetzt werden. Als flüssige Streck-
mittel können beispielsweise alkyl-, alkoxy- oder
10 halogen-substituierte aromatische Verbindungen wie
Dodecylbenzol, m-Dipropoxybenzol oder o-Dichlor-
benzol, halogenierte aliphatische Verbindungen wie
chlorierte Paraffine, organische Carbonate wie
15 Propylencarbonat, Carbonsäureester wie Dioctyl-
phthalat oder Dodecylsulfonsäureester oder or-
ganische Phosphorverbindungen wie Tricresylphosphat
verwendet werden. Weiterhin können als flüssige Streck-
mittel auch höermolekulare Polyole eingesetzt werden,
20 deren Hydroxylgruppen veräthert, verestert oder urethani-
siert sind.

Der Gehalt an Füllstoffen und Streckmitteln in den
erfindungsgemäßen Gelen kann bis zu 50 Gew.-%, be-
zogen auf das Gesamtgewicht des Gels, betragen.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Gele kann auf
verschiedene Weise erfolgen.

Man kann nach dem one-shot- oder dem Prepolymer-
Verfahren arbeiten. Beim one-shot-Verfahren werden
alle Komponenten, d.h. Polyole, Di- und/oder Poly-

- 21 -
- 25 -

isocyanate, Katalysator und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

Beim Präpolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Präpolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Präpolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffen zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem Hydroxyl-Präpolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe, der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aromatischer und ein Diisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylpräpolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert. Es werden Gele mit besonders hoher Zähigkeit erhalten.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung der Einzelkomponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

Für den Fachmann besonders überraschend ist es, daß auch bei relativ niedrigen Isocyanatkennzahlen (z.B. 30) und einer Polyolkomponente mit einheitlich reaktiven OH-Gruppen (so daß keine selektive Reaktion eines Teils der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat zu erwarten ist) Gele mit einer hochmolekularen, vernetzten, in DMF unlöslichen Matrix und nicht bloß durch Urethangruppen modifizierte flüssige Polyole (OH-Präpolymere) erhalten werden.

Die Anwendung der Gele geschieht nach den in der Abform- bzw. Doubliertechnik üblichen Methoden. Hierbei kann das gelfähige Gemisch, bevor es durch die Gelbildung erstarrt, gegossen oder auch gesprüht werden. Das Gel kann auch durch die verschiedenartigsten Materialien auf Basis natürlicher oder synthetischer Rohstoffe, wie z.B. Vliese, Gewirke, Gestricke, Gewebe, Schaumfolien, Plättchen oder Matten, verstärkt werden, wobei die Materialien im Inneren des Gels oder als äußere Schicht auf das Gel angebracht werden können. Die Gelmasse kann auch in Schichten nacheinander auf das abzuformende Modell aufgebracht werden. Hierbei wird auf das Modell zur genauen Abformung zunächst eine kompakte Gelschicht aufgetragen.

Sodann kann als zweite Schicht z.B. mit Luft stark angereicherte gelfähige Masse aufgebracht werden, die zu einem Schaumgel führt und dadurch das Gewicht der Gelformen verringert. Als zweite Schicht kann andererseits auch ein füllstoffhaltiges Gel zur Verstärkung der herzustellenden Gelform aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäßen Gele eignen sich zur genauen Abformung von Modellen aus den unterschiedlichsten Materialien, wie z.B. aus Gips, Holz, Beton, Stahl, Kunststoffen wie Epoxiden oder Polyurethanen, Stein, Keramik oder Metallen wie Kupfer und Eisen.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Polyol-Gele gegenüber bekannten wasserfreien Abformmassen, wie z.B. Massen auf Silikonbasis, liegt in der niedrigeren Viskosität der gelbildenden Mischung. Dadurch werden auch sehr feine Vertiefungen in der Modelloberfläche abgeformt. Ein weiterer Vorteil der neuen Gele ist, daß sie kürzere Reaktionszeit aufweisen und somit eine schnellere Entformung des abzuförmenden Modells ermöglichen. Die Herstellung einer einen Hohlraum enthaltenden Form erfordert somit weniger Zeitaufwand.

Die erfindungsgemäßen Polyol-Gele unterscheiden sich durch ihre höhere Elastizität vorteilhaft von wäßrigen Gelen, wie z.B. Agar-Agar-Gel. Dadurch wird auch die Abformung von dünnen Stegen und Hinterschnitten einwandfrei ermöglicht; ein Einreißen der Gelform beim Ent-

-24-
-28-

fernen des abzuformenden Modells tritt nicht auf.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Gele gegenüber Gelen auf Wasserbasis liegt in der Dimensionsstabilität bei offener Lagerung.

5 Die erfindungsgemäßen Polyolgele können weiterhin als Eingußmassen für medizinische und biologische Präparate, wie zum Beispiel Käfer, Schmetterlinge, innere Organe und Gewebeproben, verwendet werden. Die bisher hierfür eingesetzten Kunstharze z.B. auf Basis von Epoxidharzen weisen verschiedene Nachteile auf, insbesondere zu hohe Wärmeentwicklung und zu hoher Schrumpf; andererseits zeigen Naturstoffgele, wie Gelatine, eine unzureichende Langzeitkonsistenz, d.h., nach Monaten kann bereits ein Zerfall der Gele erfolgen.

10

15 Die erfindungsgemäßen Gele zeichnen sich für diese Anwendung insbesondere dadurch aus, daß sie klardurchsichtig und nicht vergilbend sind und über Monate und Jahre die Gelkonsistenz erhalten bleibt.

20 Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Mengenangaben sind als Gewichtsprozente bzw. Gewichtsteile zu verstehen, sofern nichts anderes angegeben ist.

25 In den Beispielen wurden die folgenden Polyisocyanate bzw. Polyole eingesetzt:

- 25 -
- 29 -

Polyisocyanat 1:

1,6-Hexamethylendiisocyanat

Polyisocyanat 2:

5 Handelsübliches biuretisiertes 1,6-Hexamethylen-
diisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität
von 3,6, einem NCO-Gehalt von 21 % und einem
mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von
ca. 700 (Desmodur ^RN der Bayer AG).

Polyisocyanat 3:

10 Isomerengemisch aus 80 % 2,4- und 20 % 2,6-
Toluylendiisocyanat.

Polyisocyanat 4:

15 Durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglykol
verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan;
mittlere NCO-Funktionalität: 2,05; NCO-Gehalt: 23 %

Polyisocyanat 5:

20 Präpolymer aus 159 Teilen Polyisocyanat 3 und
2000 Teilen des Polyethers 9 (siehe die unten-
stehende Tabelle).
NCO-Gehalt: 3,9 %.

25 Die in den Beispielen verwendeten Polyether-Polyole
sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.
TMP steht in der Tabelle für Trimethylolpropan; PG
für 1,2-Propylenglykol; Gly für Glycerin und PE für
Pentaerythrit.

- 26 - 30 -

Polyol Nr.	Propylenoxid %	Ethylenoxid %	Starter- molekül	OH- Zahl	OH- Funktionalität	
1	80	20	TMP	36	3	
2	100	-	PG	56	2	
5	3	45	55	TMP	56	3
	4	100	-	TMP	56	3
	5	90	10	TMP	56	3
	6	85	15	TMP	56	3
	7	83	17	TMP	34	3
10	8	100	-	Sorbit	46	6
	9	40	60	Gly	28	3
	10	100	-	TMP/PG (84:16)	46	2,75
	11	100	-	PE	45	4
	12	50	50	PG	56	2
15	13	80	20	PG	28	2
	14	82	18	TMP	35	3
	15	73	27	Sorbit	30	6

Polyol 16 ist ein teilverzweigter Polyester aus Adipinsäure, Diethylenglykol und TMP. Mittleres Molekulargewicht: ca. 2000; mittlere OH-Funktionalität: 2,3.

Beispiel 1

a) Herstellung des Gels

100 Teile Polyether 1 und 5 Teile Polyisocyanat 2, sowie 1,5 Teile Dibutylzinndilaurat werden innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Nach 10 Minuten erhält man ein trübes, elastisches Gel, das an seiner Oberfläche klebfrei ist.

b) Herstellung der Hohlform aus Gel

Das nach a) erhältliche gelfähige Gemisch kann innerhalb einer Zeit von 1-5 Minuten, gerechnet ab dem Vermischungsbeginn, zum Umgießen von z.B. einem Formteil aus Gips verwendet werden. Nach 15 Minuten, gerechnet ab dem Vermischungsbeginn, kann das Gipsmodell entnommen werden. Man erhält eine Gelform mit einem Hohlraum, dessen Volumen und Konturen denjenigen des entnommenen Gipsmodells entsprechen.

Beispiel 2

a) Herstellung des Gels

10 Teile Polyether 1
40 Teile Polyether 2,
50 Teile Polyether 3,
1,5 Teile Dibutylzinndilaurat und
6 Teile Polyisocyanat 2
werden innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt.
Nach 15 Minuten bildet sich ein klares, elastisches Gel, dessen Oberfläche klebfrei ist.

b) Herstellung der Hohlform aus Gel

Das nach a) erhältliche gelfähige Gemisch kann zum Abformen eines Formteils z.B. aus Epoxid verwendet werden. Nach ca. 20 Minuten kann das umgossene Epoxidmodell aus der Gelform entnommen werden. Die Gelform weist einen Hohlraum auf, der in den Konturen identisch mit denjenigen des Epoxidmodells ist.

Beispiel 3

10 Analog zu Beispiel 2 werden ein Gel bzw. eine Hohlform hergestellt aus
10 Teilen Polyether 4,
50 Teilen Polyether 5,
40 Teilen Polyether 6 und
15 1,5 Teilen Dibutylzinndilaurat und
6 Teilen Polyisocyanat 2.

Beispiel 4

3.500 Teile Polyether 3,
700 Teile Polyether 7 und
20 2.800 Teile Polyether 2
werden bei einer Temperatur von 22°C mittels eines Labormischers mit Rührscheibe zu einer klaren Lösung verrührt. Zu dieser Lösung werden
301 Teile Polyisocyanat 2
25 unter Rühren zugegeben und gut verteilt. Zu der nun trüben Lösung werden
105 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und die Mischung 3 Minuten intensiv vermischt.

Die weißlich trübe Lösung wird in eine vorbereitete, quadratische Umhüllung aus Polyurethanfolie der Folienstärke 0,2 mm mit einer Kantenlänge von 45 cm gegossen und die Folienhülle luftdicht verschweißt. Das so 5 vorgefertigte Gel-Polster wird auf eine ebene Unterlage gelegt und zur Gelreaktion sich selbst überlassen, wodurch das Gel-Polster seine mechanische Endfestigkeit erreicht und vollbelastet werden kann. Es ist ein weicher, formbeständiger, unter Druck deformierbarer 10 Körper. Wird die deformierende Kraft aufgehoben, geht das Gel-Polster in seinen Ausgangszustand zurück.

Beispiel 5

3.500 Teile Polyether 3,
700 Teile Polyether 7,
15 2.800 Teile Polyether 2 und
35 Teile Dibutylzinndilaurat
werden in einem Rührkessel bei 22°C homogen gemischt.
Die Mischung wird mittels einer Zahnradpumpe einem statischen Mischer zugeführt. Aus einem getrennten 20 Vorratsbehälter werden diesem Mischer mittels einer weiteren Zahnradpumpe gleichzeitig
273 Teile Polyisocyanat 2
so zugeführt, daß zu jeder Zeit das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten gleich ist und dem Verhältnis 25 der Gesamtmengen entspricht.

Die aus dem statischen Mischer ausfließende weiße trübe Lösung wird in eine quadratische Umhüllung gegossen und daraus, wie in Beispiel 4 beschrieben, ein Gel-Polster in Form eines Kissens hergestellt.

- 34 -

Beispiel 6

1.000 Teile Polyether 1,

50 Teile Polyisocyanat 2 und

15 Teile Dibutylzinndilaurat

5 werden mit Hilfe eines Laborrührers mit Rührscheibe bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Nach 10 Minuten erhält man ein trübes, elastisches, formstables Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren 10 lässt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 7

1.000 Teile Polyether 8,

25 Teile Polyisocyanat 3 und

30 Teile Dibutylzinndilaurat

15 werden mit Hilfe eines Laborrührers mit einer Rührscheibe bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstables Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden 20 Kraft leicht deformieren lässt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 8

1.000 Teile Polyether 8,

25 45 Teile Polyisocyanat 4 und

30 Teile Dibutylzinndilaurat

werden mit Hilfe eines Laborrührers gemäß Beispiel 7 umgesetzt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 9

1.000 Teile Polyether 9, werden mit
10 50 Teilen Polyisocyanat 4 und
30 Teilen Dibutylzinndilaurat
analog Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht verformen läßt und nach Aufheben
15 der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt, umgesetzt.

Beispiel 10

Das Beispiel zeigt die erfindungsgemäße Mitverwendung von Weichmachungsmitteln.

20 490 Teile Polyether 3,
480 Teile Dibutyladipat,
30 Teile Polyisocyanat 2 und
15 Teile Dibutylzinndilaurat
werden gemäß Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

~~- 32 -~~
~~- 36 -~~Beispiel 11

Das Beispiel zeigt ebenfalls die erfindungsgemäße Mitverwendung von Weichmachungsmitteln.

5 508 Teile Polyether 3,
 450 Teile eines Alkylsulfonsäureesters von Phenol,
 27 Teile Polyisocyanat 2 und
 15 Teile Dibutylzinndilaurat
10 werden gemäß Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 12

15 484 Teile Polyether 3,
 450 Teile Alkylsulfonsäureester von Phenol,
 51 Teile Polyisocyanat 4 und
 15 Teile Dibutylzinndilaurat
20 werden gemäß Beispiel 7 zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt und nach Aufheben der deformierenden Kraft seinen Ausgangszustand wieder einnimmt.

Beispiel 13

25 Analog zu Beispiel 1 werden unter Variation der OH- bzw. NCO-Funktionalität der Ausgangskomponenten Gele

hergestellt, wobei die Isocyanat-Kennzahl jeweils 50 betrug. Die Eigenschaften der so erhaltenen Gele sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; "flüssig" bedeutet, daß infolge zu niedriger Funktionalität noch keine Gelstruktur ausgebildet wurde.

Als Isocyanatkomponente wurden Polyisocyanat 1, Polyisocyanat 2 bzw. Gemische daraus mit der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität verwendet; die Polyolkomponente bestand aus den Polyolen 2, 10 bzw. 11 bzw. 1:1-Gemischen von 2 und 10 bzw. 10 und 11.

10

		<u>Funktionalität</u>					
		OH	2	2,3	2,75	3,25	4
		NCO					
		2				flüssig	sehr weich
		2,1				sehr weich	weich
15	2,2				flüssig	weich	hart
	2,3				sehr weich	weich	
	2,4				sehr weich		
	2,6		flüssig		weich		
	2,8		sehr weich				
20	3,1			weich			
	3,6	flüssig		hart			

Beispiel 14

Analog zu Beispiel 13 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der Funktionalität für die Isocyanat-Kennzahl 30 untersucht. Als Hydroxylkomponente wurden die Polyole 10, 11, 8 bzw. ein 1:1-Gemisch aus 11 und 8 verwendet.

~~- 34 - 38 -~~

Funktionalität OH		2,75	4	4,8	6
	NCO				
5	2			flüssig	flüssig
	2,1			sehr weich	sehr weich
	2,15			weich	weich
	2,2			weich-hart	weich-hart
	2,3			hart	hart
	2,4		flüssig	hart	hart
	2,8	sehr weich	sehr weich	weich	hart
10	3,6	sehr weich	weich	weich	

Beispiel 15

In Analogie zu Beispiel 13 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von Isocyanatkennzahl und NCO-Funktionalität untersucht. Als Polyolkomponente wurde ein 1:1-Gemisch der Polyole 2 und 12 eingesetzt, als Isocyanatkomponente Gemische der Polyisocyanate 1 und 2 mit der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität:

Funktionalität		2,6	2,8	3,0	3,2
	NCO				
20	Kennzahl				
	55	sehr weich			
	52,5	flüssig			
	50	flüssig	weich		
	47,5	flüssig	sehr weich	weich	hart

Beispiel 16

Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der NCO-Funktionalität bei konstanter Isocyanatkennzahl (50) und OH-Funktionalität (3).

5 Versuch 1: Polyolkomponente: Polyol 6
Isocyanatkomponente: Gemische aus Polyisocyanaten 1 und 2

Versuch 2: Polyolkomponente: Polyol 4/Polyol 6 (1:1)
Isocyanatkomponente: wie Versuch 1

10	NCO-Funktionalität	Versuch 1	Versuch 2
	2	flüssig	flüssig
	2,1	flüssig	sehr weich - weich
	2,2	sehr weich	weich
	2,3	weich	weich - hart
15	2,4	weich - hart	hart
	2,6	hart	hart
	2,8	hart.	sehr hart

Beispiel 17

20 Abhängigkeit der Gelkonsistenz vom Mischungsverhältnis Polyether mit primären Hydroxylgruppen/Polyether mit sekundären Hydroxylgruppen.

Isocyanatkennzahl: 35

Isocyanatkomponente: Polyisocyanat 2

Die Gele werden analog zu Beispiel 1 hergestellt.

- 36 -
~~40~~

Versuch	Polyol 6 (%)	Polyol 4 (%)	Gelkonsistenz
1	0	100	sehr weich
2	5	95	weich
3	15	85	weich-hart
5.	25	75	hart
4	35	65	sehr hart
5	45	55	hart
6	75	25	hart
7	100	0	weich-hart

10 Beispiel 18

Für Versuch 5 von Beispiel 17 wurde untersucht, wieviel des (praktisch nicht mitreagierenden) Polyols 4 bei sonst gleicher Rezeptur dem Reaktionsansatz zugesetzt werden kann, so daß noch ein Gel erhalten wird. Wie 15 die nachfolgende Tabelle zeigt, liegt die Grenze der Gelbildung für die gewählten Ausgangskomponenten etwa bei einer Zusammensetzung, die (theoretisch berechnet) 28 % Polyurethanmatrix und 72 % freiem Polyol entspricht.

20	Rezeptur (Teile)					
		Polyol 6	Polyol 4	Polyisocyanat 2	Dibutylzinn-dilaurat	% Polyurethanmatrix
	Polyol 6	35	35	35	35	35
	Polyol 4	65	100	105	120	150
	Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
25	Dibutylzinn-dilaurat	3	3	3	4	5
	% Polyurethanmatrix	38	29	28	25	21
30	Konsistenz	sehr hartes Gel	sehr weiches Gel	sehr weiches Gel	Gelteilchen in Flüssigkeit	flüssig

- 37-41 -

Beispiel 19

Beispiel 18 wurde wiederholt für Versuch 7 aus Beispiel 17. Die Grenze der Gelbildung lag hier bei ca. 27 % Polyurethanmatrix.

	Rezeptur (Teile)				
5	Polyol 6	75	75	75	75
	Polyol 4	25	65	75	90
10	Polyisocyanat 2	7	7	7	7
	Dibutylzinn-dilaurat	3	4,5	4,5	5
	% Polyurethanmatrix	38	28	26	24
15	Konsistenz	hartes Gel	sehr weiches Gel	sehr weiches Gel, teilweise flüssig	Gelteilchen in Flüssigkeit
					flüssig

Beispiel 20

20 Für die Polyisocyanate 2, 3 und 4 wurde untersucht, welche Isocyanatkennzahl mindestens eingehalten werden muß, um bei der Reaktion mit verschiedenen Polyolen nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 ein Gel zu erhalten. Die gefundenen Grenzwerte der Isocyanatkennzahl sind 25 in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Polyisocyanat Nr.		2	4	3
Polyol Nr.				
	8	20	30	32
5	15	18	35	37
	11	30	45	47
	3	25	55	60
	9	25	55	65
	10	32	65	70
10	12	40	-	-
	13	50	-	-
	16	20	50	52

Beispiel 21

In Analogie zu den Beispielen 1 und 2 wurden mit den in
 15 der nachstehenden Tabelle angegebenen Rezepturen Gele
 und Abformmassen hergestellt. Der verwendete Weichmacher
 war Dibutyladipat; der Katalysator Dibutylzinndilaurat.

3103500

- 39-43 -

Rezeptur (Teile)	100	10	80	100	50,5	100	50,5
Polyol 14	100						
Polyol 3		50					
Polyol 2		40					
Polyol 16		20					
Weichmacher				45		107,5	
Kaolin					1,5	1,5	45
o-Dichlorbenzol					7,3	3	1,5
Katalysator	1,5	1,5			2	50	6
		5,5					
Polyisocyanat 2							
Polyisocyanat 5							
Polyisocyanat 4							

Le A 20 739